

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-032531

(43)Date of publication of application : 03.02.2005

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
C07D233/58
H01G 9/035
H01G 9/038
H01M 8/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2003-195428

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 11.07.2003

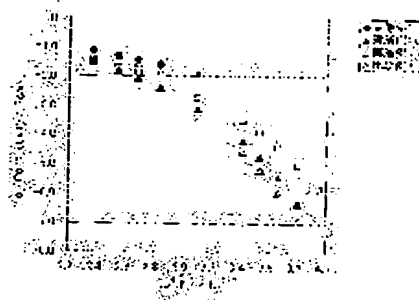
(72)Inventor : HIRANO TETSU HARU
KUNO SHINJI
KIUCHI MASAYUKI

(54) IONIC CONDUCTOR COMPOSED OF ACID AND BASE MIXTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new ionic conductor or a protonic conductor having a comparatively low melting point and composed of a mixture of an acid and a base.

SOLUTION: This ionic conductor is composed of a base component expressed as imidazole having a specific structure, and of an acid component.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

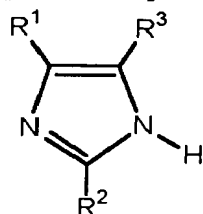
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Chemical formula (1)

[Formula 1]



(1)

[-- the inside of a formula, and R1 [] -- R2 and R3 express the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, or a hydrogen atom, and R1 and R3 are not the same.]

The ion conductor characterized by coming out and consisting of a base component with which it is expressed, and an acid component.

[Claim 2]

The ion conductor according to claim 1 with which R1 in a chemical formula (1) is characterized by being the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[Claim 3]

The ion conductor according to claim 1 with which R1 in a chemical formula (1) is characterized by being a methyl group.

[Claim 4]

The ion conductor according to claim 2 with which R2 in a chemical formula (1) is characterized by being the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[Claim 5]

The ion conductor according to claim 4 with which R2 in a chemical formula (1) is characterized by being an ethyl group.

[Claim 6]

The ion conductor according to claim 1 to 5 with which R3 in a chemical formula (1) is characterized by being a hydrogen atom.

[Claim 7]

The ion conductor according to claim 1 with which a base component is characterized by being 4-methyl imidazole.

[Claim 8]

The ion conductor according to claim 1 with which a base component is characterized by being 2-ethyl-4-methylimidazole.

[Claim 9]

The ion conductor according to claim 1 to 8 characterized by an acid component being the acid which does not contain a fluorine atom in the structure.

[Claim 10]

The ion conductor according to claim 1 to 8 with which an acid component is characterized by being an inorganic acid.

[Claim 11]

The ion conductor according to claim 10 with which an acid component is characterized by being a sulfuric acid.

[Claim 12]

The ion conductor according to claim 1 to 11 characterized by being a proton conductor.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the ion conductor which can be used for a fuel cell, a rechargeable battery, an electric double layer capacitor, an electrolytic capacitor, etc. in detail about the ion conductor which consists of mixture of a base component and an acid component.

[0002]

[Description of the Prior Art]

It is known well that an imidazolium salt will be used as a curing agent of an epoxy resin. Although many of salts are solid-states, 2-ethylhexanoic acid salt and acetate of an imidazole compound are indicated by JP,57-190018,A (patent reference 1) as a liquefied epoxy resin hardening accelerator at the room temperature, for example. The salt of the alkyl carboxylic acid of an imidazole compound or phosphoric acid becomes liquefied at a room temperature, and hardening of the epoxy resin by the salt is indicated by Japan Society of Colour Material, 50 (1), and 2-7 (1977) (nonpatent literature 1). The epoxy resin constituent which comes to use the sulfonate of an imidazole compound as a curing agent or a hardening accelerator is indicated by JP,48-5900,A (patent reference 2). Moreover, although the carboxylate of an imidazole compound, a lactate, phosphate, etc. are indicated by the USP No. 3356645 official report (patent reference 3), about ion conductivity, neither any publication nor suggestion is in these.

[0003]

On the other hand, even if the thing with ammonium salt, such as an imidazolium salt and a pilus JIUMU salt, serves as fused salt of a liquid 100 degrees C or less, especially near a room temperature and it does not use water or an organic solvent, it is comparatively known for low temperature that high ion conductivity 200 degrees C or less is shown. The application as electrolytes, such as a cell, is considered from the characteristic property of a non-volatile in these. As an ionic liquid, many examples of the imidazole salt with which the substituent was introduced at least into N, or a pyridine salt are known. (The front line of ionic liquid-development, future- Hiroyuki Ono editorial supervision, the CMC publication, 2003 (nonpatent literature 2)).

[0004]

Watanabe and others is J. Phys. Chem. B. 107 (17) 4024-4030 (2003) (nonpatent literature 3) Chem. Commun. 2003 938-939 (nonpatent literature 4), the collection of the 43rd cell debate lecture summaries, Maki Collection of 102-103, Heisei 14 (nonpatent literature 5), and the 43rd cell debate lecture summaries Maki Protonic ordinary temperature fused salt is indicated in 604-605 and Heisei 14 (nonpatent literature 6). As for these, the location of an except uses the non-permuted amine compound at least for N fundamentally.

[0005]

Kreuer and others is Electrochimica. Acta Vol.43 No.10-11 It is indicating about the proton conductor set to 1281-1288 (1998) (nonpatent literature 7) from non-permuted an imidazole and a sulfuric acid. Moreover, although the proton conductor which comes to contain an acid and a nonaqueous nature both-sexes ingredient is indicated in the ** table No. 517462 [2000 to] official report (patent reference 4), the 1 or 3rd place of the thing of an imidazole ring introduced one is only mentioned as a general formula about the substituent of an except. Moreover, there is also no limitation of the location of a substituent and the non-substitution product is used concretely.

[0006]

Although the proton conductor of the liquid gestalt which Armand and others is the ** table No. 508114

[2000 to] official report (patent reference 5), and consists of an acid addition salt of the nitrogen base matter and mixture of the nitrogen base matter is indicated, the acid of a fluorine system has the problem of cost and the environmental load at the time of manufacture. Moreover, if a base component is used superfluously, although the melting point falls, it has the problem that thermal resistance falls.

[0007]

[Patent reference 1]

JP,57-190018,A

[Patent reference 2]

JP,48-5900,A

[Patent reference 3]

USP No. 3356645 official report

[Patent reference 4]

** table No. 517462 [2000 to] official report

[Patent reference 5]

** table No. 508114 [2000 to] official report

[Nonpatent literature 1]

Japan Society of Colour Material, 50 (1), 2-7 (1977)

[Nonpatent literature 2]

Front line and future - of ionic liquid-development Hiroyuki Ono editorial supervision, the CMC publication, 2003, 28-31

[Nonpatent literature 3]

J. Phys. Chem. B., 107(17), 4024-4030 (2003)

[Nonpatent literature 4]

Chem. Commun., 2003, 938-939

[Nonpatent literature 5]

The collection of the 43rd cell debate lecture summaries, 102-103, Heisei 14

[Nonpatent literature 6]

The collection of the 43rd cell debate lecture summaries, 604-605, Heisei 14

[Nonpatent literature 7]

Electrochimica Acta, Vol.43, No.10-11, 1281-1288(1998)

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

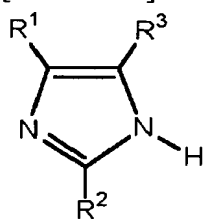
The purpose of this invention is offering the new ion conductor which consists of an acid and base mixture which has the comparatively low melting point, or a proton conductor.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

This invention Chemical formula (1)

[Formula 2]



(1)

[-- the inside of a formula, and R1 [] -- R2 and R3 express the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, or a hydrogen atom, and R1 and R3 are not the same.] It is related with the ion conductor characterized by coming out and consisting of a base component with which it is expressed, and an acid component.

[0010]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which R1 in a chemical formula (1) is characterized by being the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[0011]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which R1 in a chemical formula

(1) is characterized by being a methyl group.

[0012]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which R2 in a chemical formula (1) is characterized by being the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20.

[0013]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which R2 in a chemical formula (1) is characterized by being an ethyl group.

[0014]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which R3 in a chemical formula (1) is characterized by being a hydrogen atom.

[0015]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which a base component is characterized by being 4-methyl imidazole.

[0016]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which a base component is characterized by being 2-ethyl-4-methylimidazole.

[0017]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor characterized by an acid component being the acid which does not contain a fluorine atom in the structure.

[0018]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which an acid component is characterized by being an inorganic acid.

[0019]

Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor with which an acid component is characterized by being a sulfuric acid.

[0020]

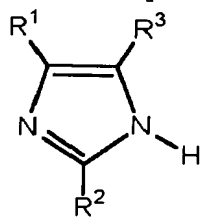
Moreover, this invention relates to the above-mentioned ion conductor characterized by being a proton conductor.

[0021]

[Embodiment of the Invention]

The ion conductor of this invention consists of a base component and an acid component. A base component is an imidazole compound expressed with a chemical formula (1).

[Formula 3]



(1)

[-- the inside of a formula, and R1 [] -- R2 and R3 express the straight chain of carbon numbers 1-20, a branching alkyl group hydrocarbon group, or a hydrogen atom, and R1 and R3 are not the same.]

As a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, a straight chain or a branching alkyl group is mentioned. Specifically, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, tert-butyl, a hexyl group, a phenyl group, benzyl, etc. can be mentioned.

Especially, a methyl group, an ethyl group, etc. are desirable.

[0022]

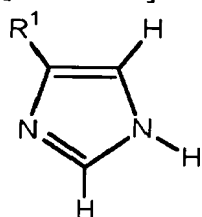
The imidazole compound of this invention is with a substituent R1. R3 is an unsymmetrical imidazole which is not the same.

For example, monoalkyl imidazoles, such as 4-alkyl imidazole expressed with the chemical formula (2) with which at least N of a ring structure has the alkyl group substituent in the location of an except, are mentioned.

[0023]

As a concrete compound, 4-alkyl imidazoles, such as 4-methyl imidazole, 4-ethyl imidazole, and 4-phenyl imidazole, are mentioned.

[Formula 4]

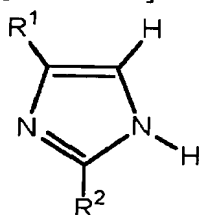


(2)

[0024]

Moreover, 2 and 4-dialkyl imidazole expressed with that to which at least N of a ring structure has the alkyl group substituent in at least two locations of an except, for example, a chemical formula, (3) is desirable.

[Formula 5]



(3)

For example, 2, such as 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-cyclohexyl-4-methyl imidazole, a 2-octyl-4-hexyl imidazole, a 2-ethyl-4-phenyl imidazole, and a 2-butyl-4-allyl compound imidazole, and 4-dialkyl imidazole are mentioned.

[0025]

Also in the above, 4-methyl imidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, etc. are desirable.

[0026]

The above-mentioned base may be used independently and may be used with two or more sorts of mixture. Moreover, in the case of the mixture beyond a NI kind, one base may be a non-permuted imidazole and 2-alkyl imidazole. As a 2-alkyl imidazole, 2-alkyl imidazoles, such as 2-methylimidazole, 2-ethyl imidazole, and 2-phenylimidazole, are mentioned.

[0027]

For example, the mixture of 2-ethyl-4-methylimidazole and 4-methyl imidazole, the mixture of 2-ethyl-4-methylimidazole and 2-ethyl imidazole, the mixture of 2-ethyl-4-methylimidazole and an imidazole, the mixture of 4-methyl imidazole and 2-ethyl imidazole, etc. can use suitably.

[0028]

As an acid component of this invention, a sulfonic acid, a sulfonic-acid compound, a carboxylic acid, an inorganic acid, etc. are mentioned, for example. Specifically, organic aliphatic series, such as p-toluenesulfonic acid, methansulfonic acid, and trifluoro methansulfonic acid, and aromatic series sulfonic acids, aromatic series, aliphatic carboxylic acid, etc. are mentioned. Moreover, as for a desirable thing, inorganic mineral acids, such as a sulfuric acid, phosphoric acid, and perchloric acid, are mentioned. Moreover, it is desirable that it is the acid which does not contain a fluorine atom in the structure. As an acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, etc. have a merit with low cost, and methansulfonic acid etc. has the merit which is easy to deal with it.

[0029]

The above-mentioned acid may be used independently and may be used with two or more sorts of mixture.

[0030]

As combination of the above-mentioned acid component and a base component, the following are mentioned suitably, for example. 2-ethyl-4-methylimidazole and a sulfuric acid (2E4MZ H₂SO₄), 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid (2E4MZ HTf), 4-methyl imidazole and a sulfuric acid (4MI

H₂SO₄), 2-ethyl-4-methylimidazole / 4-methyl imidazole and a sulfuric acid (2E4MZ / 4MI H₂SO₄), 2-ethyl-4-methylimidazole / 2-ethyl imidazole, and a sulfuric acid (2E4MZ / 2EI H₂SO₄), 2-ethyl-4-methylimidazole / imidazole, and a sulfuric acid (2E4 MZ/Im H₂SO₄), 4-methyl imidazole / 2-ethyl imidazole and a sulfuric acid (2EI/4MI / 2EI H₂SO₄), 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid (2E4MZ CH₃SO₃H), etc. can mention.

[0031]

The mixed rate of the above-mentioned base component and an acid component has the desirable range of 99:1-1:99, and its range of 95:1-1:95 is still more desirable. Since thermal resistance will fall if a base component or an acid component crosses the above-mentioned range, it is not desirable. You may be 1:1.

[0032]

In this invention, the ion conductor which has the ionic conductivity beyond 10-4S_{cm}-1 can be suitably obtained in 100 degrees C. Moreover, in this invention, the ionic conductivity in the low-temperature region below a room temperature can be raised.

[0033]

In this invention, it has the melting point of 120 degrees C or less, or the liquefied ion conductor in which the melting point is not shown can be obtained suitably.

Moreover, a glass transition point can obtain suitably an ion conductor 25 degrees C or less.

[0034]

By this invention, the new ion conductor which consists of an acid and base mixture which has the comparatively low melting point, or a proton conductor can be offered, and it can excel in thermal resistance, even if there is not water or a solvent, high ion conductivity can be shown, and it can use for a fuel cell, a rechargeable battery, an electric double layer, a capacitor, an electrolytic capacitor, etc. Moreover, it can use for the above-mentioned application as polyelectrolyte film which the bipolar membrane and macromolecule fine porous membrane with a macromolecule which are obtained by the solution cast were infiltrated, and was made to hold.

[0035]

[Example]

Hereafter, an example and the example of a comparison explain this invention concretely. In addition, the measured value shown in the example and the example of a comparison was measured by the following approaches.

[0036]

1) Measurement of ionic conductivity

The sample dried into the sample bottle was paid, it was immersed in the sample in parallel at intervals of 1cm, the 2cm long and 1.5cm wide platinum plate was sealed, and it considered as the cel for conductometry. It is Princeton in a thermostat and under predetermined temperature. Applied It asked for ionic conductivity by complex impedance measurement using FRD1025 made from Reseach, and Potentiostat/Galvanostat283.

[0037]

2) Melting point

the Perkin-Elmer make -- DSC-7 or the Shimadzu make -- it measured with 10-degree-C programming rate for /under the helium air current using DSC-50.

[0038]

3) Thermogravimetric analysis

the Shimadzu make -- it measured with 10-degree-C programming rate for /among air using TGA-50

[0039]

(Example 1) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid (2E4MZ HTf)

2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MZ; Shikoku Chemicals Corp. make) 62.3g was dissolved in ethanol 50mL. It cooled by the ice bath, and under nitrogen-gas-atmosphere mind, while 84.9g of trifluoro methansulfonic acid was dropped, it agitated. Then, churning was continued at the room temperature overnight. Reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C by 60 degrees C for 6 hours for 1 hour, and ethanol and moisture were removed. Obtained 2E4MZ Although HTf was liquefied for a while, several days after, it was solidified. As a result of DSC measurement, the melting point was 6 degrees C and Tg was -91 degree C. The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 1.

[0040]

(Example 2) 2-ethyl-4-methylimidazole and a sulfuric acid (2E4MZ H₂SO₄)

2E4MZ It agitated, while 98% sulfuric-acid 5mL was dropped at 10.3g under nitrogen-gas-atmosphere

mind. Then, it agitated at the room temperature overnight. Reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C for 6 hours, and moisture was removed. Obtained 2E4MZ H₂SO₄ was gradually solidified, although it was liquefied for a while. On the other hand, as a result of DSC measurement, in the heating process from -150 degrees C to 100 degrees C, the peak of crystallization or fusion was not shown in the cooling process to -150 degrees C after keeping it warm at 100 degrees C and making it dissolve once, and a pan, but only T_g was shown in them. T_g was -58 degree C.

The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 2.

[0041]

(Example 3) 4-methyl imidazole and a sulfuric acid (4MI H₂SO₄)

4-methyl imidazole (Aldrich) 23.1g was dissolved at 100 degrees C, and under nitrogen-gas-atmosphere mind, while 98% sulfuric-acid 15mL was dropped, it agitated. Then, churning was continued at the room temperature overnight. Reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C for 6 hours, and moisture was removed. Obtained 4MI At least one week of H₂SO₄ was liquefied. As a result of DSC measurement, the melting point was 29 degrees C and T_g was -62 degree C.

The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 2.

[0042]

(Example 4) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 9/1 (2E4MZ H₂SO₄ 9/1)

2E4MZ 2E4MZ obtained in the example 1 by 2.16g 2E4MZ whose mole ratio H₂SO₄0.521g is added and is 9:1 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0043]

(Example 5) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 3/1 (2E4MZ H₂SO₄ 3/1)

2E4MZ 2E4MZ obtained in the example 1 by 1.19g H₂SO₄ 2E4MZ whose mole ratio 1.15g is added and is 3:1 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0044]

(Example 6) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 3/2 (2E4MZ H₂SO₄ 3/2)

2E4MZ 2E4MZ obtained in the example 1 by 0.512g 2E4MZ whose mole ratio H₂SO₄1.91g is added and is 3:2 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0045]

(Example 7) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 2/3 (2E4MZ H₂SO₄ 2/3)

2E4MZ obtained in the example 1 H₂SO₄ 2E4MZ whose mole ratio 0.484g of sulfuric acids is added 98% to 2.01g, and is 2:3 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0046]

(Example 8) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 1/3 (2E4MZ H₂SO₄ 1/3)

2E4MZ obtained in the example 1 H₂SO₄ 2E4MZ whose mole ratio 1.16g of sulfuric acids is added 98% to 1.23g, and is 1:3 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0047]

(Example 9) 2-ethyl-4-methylimidazole and sulfuric acid 1/9 (2E4MZ H₂SO₄ 1/9)

2E4MZ obtained in the example 1 H₂SO₄ 2E4MZ whose mole ratio 1.93g of sulfuric acids is added 98% to 0.510g, and is 1:9 H₂SO₄ was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0048]

(Example 10) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 9/1 (2E4MZ HTf 9/1)

2E4MZ 2E4MZ obtained in the example 2 by 30.1g HTf 2E4MZ whose mole ratio 7.92g is added and is 9:1 HTf was obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied. The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 1.

[0049]

(Example 11) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 43.0g was dissolved in ethanol 40mL. It cooled by the ice bath, and under nitrogen-gas-atmosphere mind, while 25g of trifluoro methansulfonic acid was dropped, it agitated. Then, churning was continued at the room temperature overnight. 2E4MZ whose mole ratio reduced pressure drying is carried out at 110 degrees C by 60 degrees C for 6 hours for 1 hour, ethanol and moisture are removed, and is 7:3 HTf was obtained. The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 1.

[0050]

(Example 12) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 2E4MZ obtained in the example 2 by 1.71g HTf 2E4MZ whose mole ratio 3.01g is added and is 7:3 HTf was obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied.

[0051]

(Example 13) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 4/6 (2E4MZ HTf 4/6)
2E4MZ obtained in the example 2 HTf It is trifluoro methansulfonic acid to 4.01g. 2E4MZ whose mole ratio 1.17g is added and is 4:6 HTf was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0052]

(Example 14) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 3/7 (2E4MZ HTf 3/7)
2E4MZ obtained in the example 2 HTf It is trifluoro methansulfonic acid to 3.05g. 2E4MZ whose mole ratio 2.35g is added and is 3:7 HTf was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0053]

(Example 15) 2-ethyl-4-methylimidazole trifluoro methansulfonic acid 2/8 (2E4MZ HTf 2/8)
2E4MZ obtained in the example 2 HTf It is trifluoro methansulfonic acid to 2.02g. 2E4MZ whose mole ratio 3.54g is added and is 2:8 HTf was obtained. As for this, after at least six-month progress was liquefied.

[0054]

(Example 16) 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid (2E4MZ CH₃SO₃H)
2E4MZ 6.62g was cooled by the ice bath, and under nitrogen-gas-atmosphere mind, while 5.78g (Aldrich) of methansulfonic acid was dropped, it agitated. Then, it agitated at the room temperature overnight. Obtained 2E4MZ CH₃SO₃H were [56 degrees C and Tg of the melting point] -63 degrees C as a result of DSC measurement. .

[0055]

(Example 17) 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid 7/3 (2E4MZ CH₃SO₃H 7/3)
2E4MZ obtained in the example 22 CH₃SO₃H 2E4MZ whose mole ratio 2E4MZ 1.44g is added to 2.02g, and is 7:3 CH₃SO₃H were obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied.

[0056]

(Example 18) 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid 4/6 (2E4MZ CH₃SO₃H 4/6)
2E4MZ obtained in the example 22 CH₃SO₃H 2E4MZ whose mole ratio 0.244g of methansulfonic acid is added to 1.03g, and is 4:6 CH₃SO₃H were obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied.

[0057]

(Example 19) 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid 3/7 (2E4MZ CH₃SO₃H 3/7)
2E4MZ obtained in the example 22 CH₃SO₃H 2E4MZ whose mole ratio 1.25g of methansulfonic acid is added to 2.00g, and is 3:7 CH₃SO₃H were obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied.

[0058]

(Example 20) 2-ethyl-4-methylimidazole methansulfonic acid 2/8 (2E4MZ CH₃SO₃H 2/8)
2E4MZ obtained in the example 22 CH₃SO₃H 2E4MZ whose mole ratio 1.53g of methansulfonic acid is added to 1.09g, and is 2:8 CH₃SO₃H were obtained. As for this, after at least seven-month progress was liquefied.

[0059]

(Example 1 of a comparison) 2-ethyl imidazole and a sulfuric acid (2EI H₂SO₄)
2-ethyl imidazole (Aldrich) 27.1g was dissolved at 100 degrees C, and under nitrogen-gas-atmosphere mind, while 98% sulfuric-acid 15mL was dropped, it agitated. Then, it agitated at the room temperature overnight. Reduced pressure drying was carried out at 110 degrees C for 6 hours, and moisture was removed. Although obtained 2EIH(s)2SO₄ was liquefied for a while, several days after, it was solidified. As a result of DSC measurement, the melting point was 50 degrees C and Tg was -64 degree C. The temperature dependence of ionic conductivity is shown in drawing 1 and drawing 2 . The fall of ionic conductivity was large in the temperature region below the melting point.

[0060]

(Example 1 of reference) Thermogravimetric analysis

The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 1, an example 16, an example 17, and an example 19 and 2E4MZ, and methansulfonic acid is shown in drawing 3 .

[0061]

(Example 2 of reference) Thermogravimetric analysis

The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 2, an example 5, and an example 6 is shown in drawing 4 .

[0062]

(Example 3 of reference) Thermogravimetric analysis

The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 2, an example 3, and the example 1 of a comparison is shown in drawing 5.

[0063]

(Effect of the invention)

By this invention, the new ion conductor which consists of an acid and base mixture which has the comparatively low melting point, or a proton conductor can be offered, and it can use for a fuel cell, a rechargeable battery, an electric double layer capacitor, an electrolytic capacitor, etc.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] This invention The ionic conductivity of the ion conductor of an example 1, an example 10, an example 11, and the example 1 of a comparison is shown.

[Drawing 2] The ionic conductivity of the ion conductor of an example 2, an example 3, and the example 1 of a comparison is shown.

[Drawing 3] The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 1, an example 16, an example 17, and an example 19 and 2E4MZ, and methansulfonic acid is shown.

[Drawing 4] The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 2, an example 5, and an example 6 is shown.

[Drawing 5] The result of the thermogravimetric analysis of the acid and base mixture of an example 2, an example 3, and the example 1 of a comparison is shown.

[Translation done.]

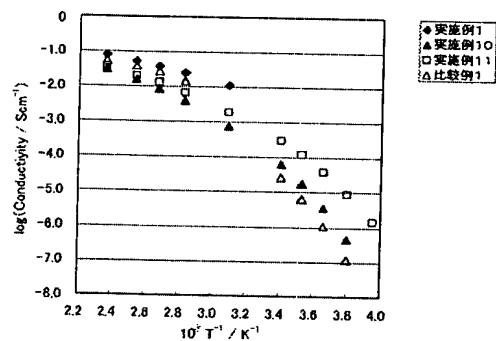
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

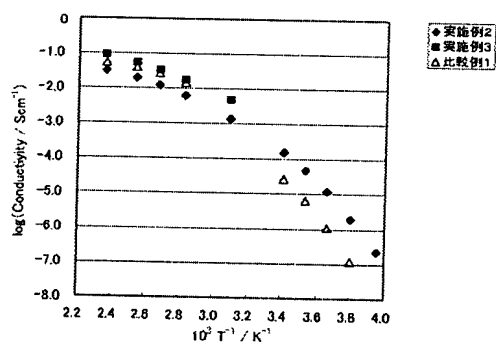
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

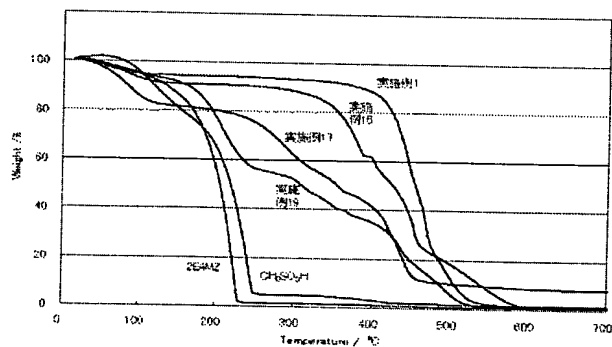
[Drawing 1]



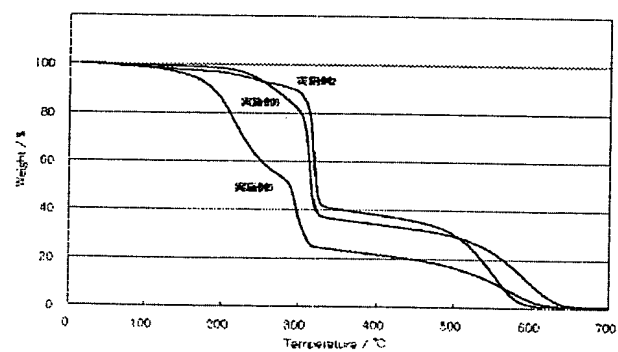
[Drawing 2]



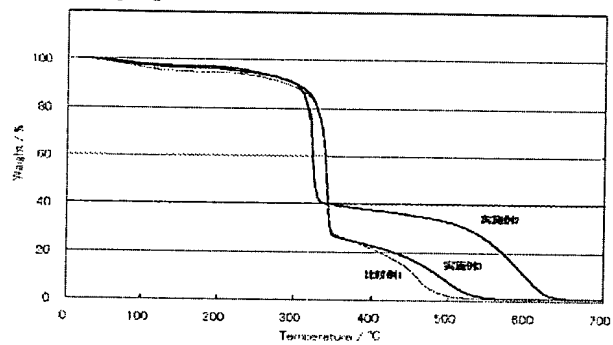
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-032531

(43)Date of publication of application : 03.02.2005

(51)Int.Cl.

H01B 1/06
G07D233/58
H01G 9/035
H01G 9/038
H01M 8/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2003-195428

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 11.07.2003

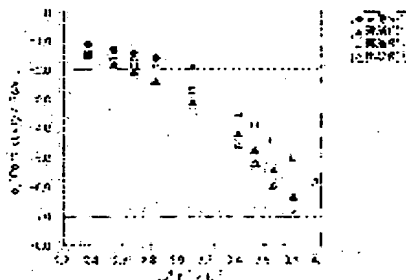
(72)Inventor : HIRANO TETSUHARU
KUNO SHINJI
KIUCHI MASAYUKI

(54) IONIC CONDUCTOR COMPOSED OF ACID AND BASE MIXTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new ionic conductor or a protonic conductor having a comparatively low melting point and composed of a mixture of an acid and a base.

SOLUTION: This ionic conductor is composed of a base component expressed as imidazole having a specific structure, and of an acid component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-32531

(P2005-32531A)

(43) 公開日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 01 B 1/06

H 01 B 1/06

A

5 G 3 0 1

C 07 D 233/58

C 07 D 233/58

5 H 0 2 6

H 01 G 9/035

H 01 M 8/02

M

5 H 0 2 9

H 01 G 9/038

H 01 M 10/40

A

H 01 M 8/02

H 01 G 9/00 3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-195428 (P2003-195428)

(22) 出願日

平成15年7月11日(2003.7.11)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 平野 徹治

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 久野 信治

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 木内 政行

山口県宇部市大字小串1978番地の96

宇部興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01

5H026 AA04 AA06 EE17

5H029 AJ06 AM09 HJ02

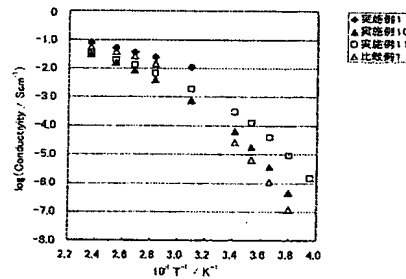
(54) 【発明の名称】 酸・塩基混合物からなるイオン伝導体

(57) 【要約】

【課題】比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供する。

【解決手段】特定の構造を有するイミダゾールで表される塩基成分と、酸成分とからなることを特徴とするイオン伝導体。

【選択図】 図1

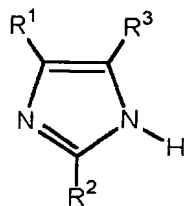


【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式(1)

【化1】



(1)

【式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、または、水素原子を表し、 R^1 と R^3 は同一ではない。】

で表される塩基成分と、酸成分とからなることを特徴とするイオン伝導体。

【請求項2】

化学式(1)中の R^1 が、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

【請求項3】

化学式(1)中の R^1 が、メチル基であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

【請求項4】

化学式(1)中の R^2 が、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基であることを特徴とする請求項2に記載のイオン伝導体。

【請求項5】

化学式(1)中の R^2 が、エチル基であることを特徴とする請求項4に記載のイオン伝導体。

【請求項6】

化学式(1)中の R^3 が、水素原子であることを特徴とする請求項1～5に記載のイオン伝導体。

【請求項7】

塩基成分が、4-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

【請求項8】

塩基成分が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

【請求項9】

酸成分が、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることを特徴とする請求項1～8に記載のイオン伝導体。

【請求項10】

酸成分が、無機酸であることを特徴とする請求項1～8に記載のイオン伝導体。

【請求項11】

酸成分が、硫酸であることを特徴とする請求項10に記載のイオン伝導体。

【請求項12】

プロトン伝導体であることを特徴とする請求項1～11に記載のイオン伝導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩基成分と酸成分の混合物からなるイオン伝導体に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することが

できるイオン伝導体に関する。

【0002】

【従来の技術】

イミダゾリウム塩は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられることがよく知られている。塩の多くは固体であるが、例えば、特開昭57-190018号公報（特許文献1）には、イミダゾール化合物の2-エチルヘキサン酸塩や酢酸塩が室温で液状のエポキシ樹脂硬化促進剤として開示されている。色材協会誌、50（1）、2-7（1977）（非特許文献1）には、イミダゾール化合物のアルキルカルボン酸やリン酸の塩が室温で液状となり、その塩によるエポキシ樹脂の硬化が開示されている。特開昭48-5900号公報（特許文献2）には、イミダゾール化合物のスルホン酸塩を硬化剤または硬化促進剤として使用してなるエポキシ樹脂組成物が開示されている。また、USP3356645号公報（特許文献3）には、イミダゾール化合物のカルボン酸塩、乳酸塩、リン酸塩などが開示されているが、これらには、イオン伝導性については、何らの記載も示唆もない。

10

【0003】

一方、イミダゾリウム塩、ピリジウム塩などのアンモニウム塩のあるものは、100℃以下、特に室温付近で液体の熔融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくても、200℃以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。イオン性液体として、N位に置換基が導入されたイミダゾール塩やピリジン塩の例が多く知られている。（イオン性液体－開発の最前線と未来－ 大野弘幸監修、シーエムシー出版、2003年（非特許文献2））。

20

【0004】

渡邊らは、J. Phys. Chem. B., 107（17）、4024-4030（2003）（非特許文献3）、Chem. Commun., 2003, 938-939（非特許文献4）、第43回電池討論会講演要旨集、巻102-103、平成14年（非特許文献5）、第43回電池討論会講演要旨集、巻604-605、平成14年（非特許文献6）に、プロトン性常温熔融塩を開示している。これらは、基本的に、N位以外の位置が無置換のアミン化合物を用いている。

【0005】

Kreuerらは、Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 10-11, 1281-1288（1998）（非特許文献7）に、無置換のイミダゾールと硫酸からなるプロトン伝導体について開示している。また、特表2000-517462号公報（特許文献4）で、酸と非水性両性材料を含有してなるプロトン伝導体を開示しているが、イミダゾール環の1, 3位以外の置換基についてはひとつ導入されたものが一般式として挙げられているだけである。また、置換基の位置の限定もなく、具体的に用いられているのは無置換体である。

30

【0006】

Armandらは、特表2000-508114号公報（特許文献5）で、窒素ベース物質の酸付加塩と窒素ベース物質の混合物からなる液体形態のプロトン伝導体を開示しているが、フッ素系の酸はコストおよび製造時の環境負荷の問題がある。また、塩基成分を過剰に用いれば、融点は下がるが耐熱性が低下するという問題がある。

40

【0007】

【特許文献1】

特開昭57-190018号公報

【特許文献2】

特開昭48-5900号公報

【特許文献3】

USP3356645号公報

【特許文献4】

特表2000-517462号公報

50

【特許文献 5】

特表 2000-508114 号公報

【非特許文献 1】

色材協会誌, 50(1), 2-7 (1977)

【非特許文献 2】

イオン性液体－開発の最前線と未来－ 大野弘幸監修、シーエムシー出版、2003年、28-31

【非特許文献 3】

J. Phys. Chem. B., 107(17), 4024-4030 (2003)

10

【非特許文献 4】

Chem. Commun., 2003, 938-939

【非特許文献 5】

第 43 回電池討論会講演要旨集, 102-103, 平成 14 年

【非特許文献 6】

第 43 回電池討論会講演要旨集, 604-605, 平成 14 年

【非特許文献 7】

Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 10-11, 1281-1288 (1998)

【0008】

20

【発明が解決しようとする課題】

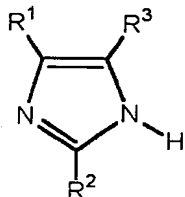
本発明の目的は、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、化学式 (1)

【化 2】



(1)

【式中、 R^1 , R^2 および R^3 は炭素数 1~20 の炭化水素基、または、水素原子を表し、 R^1 と R^3 は同一ではない。】で表される塩基成分と、酸成分とからなることを特徴とするイオン伝導体に関する。

【0010】

40

また、本発明は、化学式 (1) 中の R^1 が、炭素数 1~20 の炭化水素基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0011】

また、本発明は、化学式 (1) 中の R^1 が、メチル基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0012】

また、本発明は、化学式 (1) 中の R^2 が、炭素数 1~20 の炭化水素基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0013】

また、本発明は、化学式 (1) 中の R^2 が、エチル基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

50

【0014】

また、本発明は、化学式(1)中の R^3 が、水素原子であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0015】

また、本発明は、塩基成分が、4-メチルイミダゾールであることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0016】

また、本発明は、塩基成分が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0017】

また、本発明は、酸成分が、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0018】

また、本発明は、酸成分が、無機酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0019】

また、本発明は、酸成分が、硫酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0020】

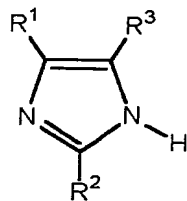
また、本発明は、プロトン伝導体であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明のイオン伝導体は、塩基成分と酸成分からなる。塩基成分は、化学式(1)で表されるイミダゾール化合物である。

【化3】



(1)

[式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は炭素数1~20の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭化水素基、または、水素原子を表し、 R^1 と R^3 は同一ではない。]

炭素数1~20の炭化水素基としては、直鎖または分岐アルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。

中でも、メチル基、エチル基などが好ましい。

【0022】

本発明のイミダゾール化合物は、置換基 R^1 と R^3 は同一ではない非対称のイミダゾールである。

例えば、環構造のN位以外の位置に、アルキル基置換基を有している化学式(2)で表される4-アルキルイミダゾールなどのモノアルキルイミダゾールが挙げられる。

【0023】

具体的な化合物としては、4-メチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、4-フェニルイミダゾールなどの4-アルキルイミダゾールが挙げられる。

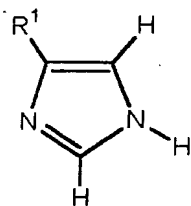
【化4】

10

20

40

50



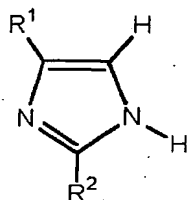
(2)

【0024】

また、環構造のN位以外の少なくとも二つの位置に、アルキル基置換基を有しているもの、例えば、化学式(3)で表される2,4-ジアルキルイミダゾールが好ましい。

10

【化5】



(3)

例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-シクロヘキシル-4-メチルイミダゾール、2-オクチル-4-ヘキシルイミダゾール、2-エチル-4-フェニルイミダゾール、2-ブチル-4-アリルイミダゾールなどの2,4-ジアルキルイミダゾールが挙げられる。

【0025】

上記の中でも、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが好ましい。

【0026】

上記の塩基は、単独で用いてもよく、二種以上の混合物で用いてもよい。また、二種以上の混合物の場合、一つの塩基が無置換イミダゾールや2-アルキルイミダゾールであってもよい。2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどの2-アルキルイミダゾールが挙げられる。

30

【0027】

例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾールと4-メチルイミダゾールの混合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールと2-エチルイミダゾールの混合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールとイミダゾールの混合物、4-メチルイミダゾールと2-エチルイミダゾールの混合物などが好適に用いることができる。

【0028】

本発明の酸成分としては、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、カルボン酸、無機酸などが挙げられる。具体的には、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機脂肪族および芳香族スルホン酸類、芳香族および脂肪族カルボン酸などが挙げられる。また好ましいものは、例えば硫酸、燐酸および過塩素酸等の無機鉱酸類が挙げられる。また、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることが好ましい。酸として、例えば、硫酸、燐酸などはコストが低いメリットがあり、またメタンスルホン酸などは取り扱いやすいメリットがある。

40

【0029】

上記の酸は、単独で用いてもよく、二種以上の混合物で用いてもよい。

【0030】

上記の酸成分と塩基成分の組合せとしては、例えば、以下のものが好適に挙げられる。2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸(2E4MZ H:SO₄)、2-エチル-4-

50

－メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 (2 E 4 M Z H T f)、4－メチルイミダゾール・硫酸 (4 M I H: S O₄)、2－エチル－4－メチルイミダゾール／4－メチルイミダゾール・硫酸 (2 E 4 M Z / 4 M I H: S O₄)、2－エチル－4－メチルイミダゾール／2－エチルイミダゾール・硫酸 (2 E 4 M Z / 2 E I H: S O₄)、2－エチル－4－メチルイミダゾール／イミダゾール・硫酸 (2 E 4 M Z / I m H: S O₄)、4－メチルイミダゾール／2－エチルイミダゾール・硫酸 (2 E I / 4 M I / 2 E I H: S O₄)、2－エチル－4－メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 (2 E 4 M Z C H: S O₃ H) などが挙げることができる。

【0031】

上記の塩基成分と酸成分との混合割合は、99:1～1:99の範囲が好ましく、95:1～1:95の範囲がさらに好ましい。塩基成分または酸成分が上記の範囲を越えると耐熱性が低下するので好ましくない。1:1であってもよい。

10

【0032】

本発明において、例えば、100℃において、 10^{-4} S c m⁻¹ 以上のイオン伝導度を有するイオン伝導体を適宜得ることができる。また、本発明において、室温以下の低温域でのイオン伝導度を向上させることができる。

【0033】

本発明において、例えば、120℃以下の融点を有する、あるいは融点を示さない液状のイオン伝導体を適宜得ることができる。

また、ガラス転移点が25℃以下のイオン伝導体を適宜得ることができる。

20

【0034】

本発明により、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供し、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層、キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる。

また、溶液キャストにより得られる高分子との複合膜や高分子微多孔質膜に含浸させて保持させた高分子電解質膜として上記の用途に用いることができる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

30

【0036】

1) イオン伝導度の測定

サンプル瓶に乾燥した試料を入れ、縦2 cm×横1.5 cmの白金板を1 cmの間隔で並行に試料に浸漬し、密閉して伝導度測定用のセルとした。恒温槽中、所定の温度下で、Princeton Applied Research社製FRD1025とPotentiostat/Galvanostat 283を用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

【0037】

2) 融点

40

パーキン－エルマー社製DSC-7または島津製作所製DSC-50を用いて、ヘリウム気流下、10℃/分の昇温速度で測定した。

【0038】

3) 熱重量分析

島津製作所製TGA-50を用いて、空气中、10℃/分の昇温速度で測定した

【0039】

(実施例1) 2－エチル－4－メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 (2 E 4 M Z H T f)

2－エチル－4－メチルイミダゾール (2 E 4 M Z ; 四国化成工業 (株) 製) 62.3 g をエタノール50 mLに溶解した。氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、トリフルオロメタンス

50

ルホン酸 84.9 g を滴下しながら、攪拌した。その後、室温にて一晚攪拌を継続した。60℃で1時間、110℃で6時間減圧乾燥し、エタノールと水分を除去した。得られた 2E4MZ H₂SO₄ は、しばらくは液状であったが、数日後には凝固していた。DSC 測定の結果、融点は6℃、T_gは、-91℃であった。

イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0040】

(実施例2) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 (2E4MZ H₂SO₄) 2E4MZ 10.3 g に、窒素雰囲気下、98%硫酸 5 mL を滴下しながら攪拌した。その後、室温にて、一晚攪拌した。110℃で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた 2E4MZ H₂SO₄ は、しばらくは液状であったが、徐々に凝固した。一方、DSC 測定の結果、100℃で保温して一度融解させた後の-150℃までの冷却過程、さらに、-150℃から100℃までの加熱過程において、結晶化または融解のピークを示さず、T_gのみを示した。T_gは、-58℃であった。

イオン伝導度の温度依存性を図2に示す。

【0041】

(実施例3) 4-メチルイミダゾール・硫酸 (4MI H₂SO₄) 4-メチルイミダゾール (Aldrich) 23.1 g を100℃で融解し、窒素雰囲気下、98%硫酸 15 mL を滴下しながら、攪拌した。その後、室温にて一晚攪拌を継続した。110℃で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた 4MI H₂SO₄ は、少なくとも一週間は液状であった。DSC 測定の結果、融点は29℃、T_gは、-62℃であった。

イオン伝導度の温度依存性を図2に示す。

【0042】

(実施例4) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 9/1 (2E4MZ H₂SO₄ 9/1) 2E4MZ 2.16 g に、実施例1で得られた 2E4MZ H₂SO₄ 0.521 g を添加し、モル比が9:1である 2E4MZ H₂SO₄ を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0043】

(実施例5) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 3/1 (2E4MZ H₂SO₄ 3/1) 2E4MZ 1.19 g に、実施例1で得られた 2E4MZ H₂SO₄ 1.15 g を添加し、モル比が3:1である 2E4MZ H₂SO₄ を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0044】

(実施例6) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 3/2 (2E4MZ H₂SO₄ 3/2) 2E4MZ 0.512 g に、実施例1で得られた 2E4MZ H₂SO₄ 1.91 g を添加し、モル比が3:2である 2E4MZ H₂SO₄ を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0045】

(実施例7) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 2/3 (2E4MZ H₂SO₄ 2/3) 実施例1で得られた 2E4MZ H₂SO₄ 2.01 g に、98%硫酸 0.484 g を添加し、モル比が2:3である 2E4MZ H₂SO₄ を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0046】

(実施例8) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 1/3 (2E4MZ H₂SO₄ 1/3) 実施例1で得られた 2E4MZ H₂SO₄ 1.23 g に、98%硫酸 1.16 g を添

10

20

30

40

50

加し、モル比が1:3である2E4MZ H:SO₄を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0047】

(実施例9) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 1/9 (2E4MZ H:SO₄ 1/9)

実施例1で得られた2E4MZ H:SO₄ 0.510gに、98%硫酸1.93gを添加し、モル比が1:9である2E4MZ H:SO₄を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0048】

(実施例10) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 9/1 (2E4MZ HTf 9/1)

2E4MZ 30.1gに、実施例2で得られた2E4MZ HTf 7.92gを添加し、モル比が9:1である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0049】

(実施例11) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 43.0gをエタノール40mLに溶解した。氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、トリフルオロメタンスルホン酸25gを滴下しながら、攪拌した。その後、室温にて一晩攪拌を継続した。60℃で1時間、110℃で6時間減圧乾燥し、エタノールと水分を除去して、モル比が7:3である2E4MZ HTfを得た。イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0050】

(実施例12) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 1.71gに、実施例2で得られた2E4MZ HTf 3.01gを添加し、モル比が7:3である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0051】

(実施例13) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 4/6 (2E4MZ HTf 4/6)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 4.01gにトリフルオロメタンスルホン酸1.17gを添加し、モル比が4:6である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0052】

(実施例14) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 3/7 (2E4MZ HTf 3/7)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 3.05gにトリフルオロメタンスルホン酸2.35gを添加し、モル比が3:7である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0053】

(実施例15) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 2/8 (2E4MZ HTf 2/8)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 2.02gにトリフルオロメタンスルホン酸3.54gを添加し、モル比が2:8である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0054】

(実施例16) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 (2E4MZ CH₃SO₃H)

2E4MZ 6.62gを氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、メタンスルホン酸 (Aldrich)

10

20

30

40

50

ch) 5.78 gを滴下しながら攪拌した。その後、室温にて、一晚攪拌した。得られた 2E4MZ CH₃SO₃Hは、DSC測定の結果、融点は56℃、T_gは、-63℃であった。

【0055】

(実施例17) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 7/3 (2E4MZ CH₃SO₃H 7/3)

実施例22で得られた2E4MZ CH₃SO₃H 2.02 gに、2E4MZ 1.44 gを添加し、モル比が7:3である2E4MZ CH₃SO₃Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0056】

(実施例18) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 4/6 (2E4MZ CH₃SO₃H 4/6)

実施例22で得られた2E4MZ CH₃SO₃H 1.03 gに、メタンスルホン酸 0.244 gを添加し、モル比が4:6である2E4MZ CH₃SO₃Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0057】

(実施例19) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 3/7 (2E4MZ CH₃SO₃H 3/7)

実施例22で得られた2E4MZ CH₃SO₃H 2.00 gに、メタンスルホン酸 1.25 gを添加し、モル比が3:7である2E4MZ CH₃SO₃Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0058】

(実施例20) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 2/8 (2E4MZ CH₃SO₃H 2/8)

実施例22で得られた2E4MZ CH₃SO₃H 1.09 gに、メタンスルホン酸 1.53 gを添加し、モル比が2:8である2E4MZ CH₃SO₃Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0059】

(比較例1) 2-エチルイミダゾール・硫酸 (2EI H₂SO₄)

2-エチルイミダゾール (Aldrich) 27.1 gを100℃で融解し、窒素雰囲気下、98%硫酸15 mLを滴下しながら攪拌した。その後、室温にて一晚攪拌した。110℃で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた2EI H₂SO₄は、しばらくは液状であったが、数日後には凝固した。DSC測定の結果、融点は50℃、T_gは、-64℃であった。イオン伝導度の温度依存性を図1および図2に示す。融点以下の温度域で、イオン伝導度の低下が大きかった。

【0060】

(参考例1) 熱重量分析

実施例1、実施例16、実施例17および実施例19の酸・塩基混合物、および、2E4MZ、メタンスルホン酸の熱重量分析の結果を図3に示す。

【0061】

(参考例2) 熱重量分析

実施例2、実施例5および実施例6の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を図4に示す。

【0062】

(参考例3) 熱重量分析

実施例2、実施例3および比較例1の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を図5に示す。

【0063】

(発明の効果)

本発明によって、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明 実施例 1、実施例 10、実施例 11 および比較例 1 のイオン伝導体のイオン伝導度を示したものである。

【図 2】実施例 2、実施例 3 および比較例 1 のイオン伝導体のイオン伝導度を示したものである。

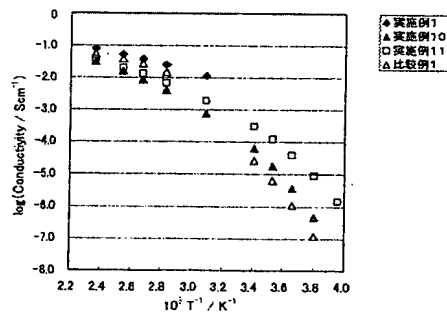
【図 3】実施例 1、実施例 16、実施例 17 および実施例 19 の酸・塩基混合物、および、2E4MZ、メタンスルホン酸の熱重量分析の結果を示したものである。

【図 4】実施例 2、実施例 5 および実施例 6 の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を示したものである。

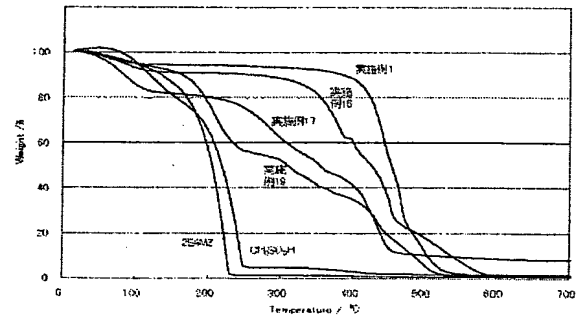
【図 5】実施例 2、実施例 3 および比較例 1 の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を示したものである。

10

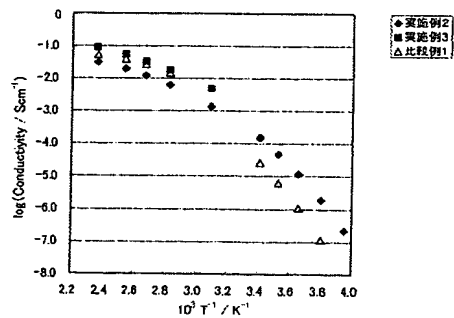
【図1】



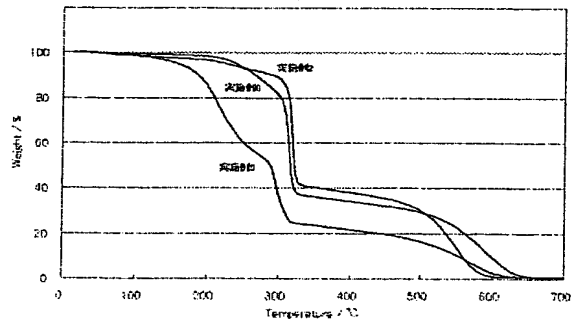
【図3】



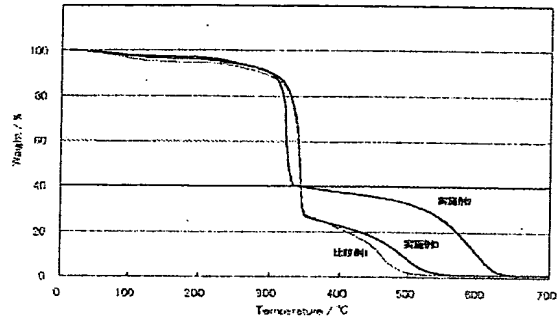
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01M 10/40

F I

H01G 9/02 311

テーマコード (参考)